

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-087415
 (43)Date of publication of application : 28.03.1990

51)Int.Cl.	H01B 1/06 G02F 1/15 H01G 9/00 H01M 10/40
------------	---

21)Application number : 63-238362	(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
22)Date of filing : 22.09.1988	(72)Inventor : HARA TAKEO YASUDA TADASHI NAGATA MASAKI

54) LITHIUM ION ELECTROCONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTIC SHEET

57)Abstract:
 PURPOSE: To provide possibility of making in a thin construction, enhance producibility, uniformity, chemical stability, and flexibility, increase the electroconductivity, and enlarge the transference number of lithium ion by forming a sheet from a mixture of a highpolymer resilient substance and Li₄ SiO₄-Li₃VO₄ type solid electrolyte powder, which is dispersed in the resilient substance so that the volume fraction becomes a specified value.
 CONSTITUTION: Li₄SiO₄-Li₃VO₄ type solid electrolyte powder is dispersed in a highpolymer resilient substance so that the volume fraction becomes 55-95%, and the resultant mixture is turned into a sheet. Such solid electrolyte powder contains Li₄ SiO₄ and Li₃VO₄. The mix proportion shall preferably be Li₄SiO₄/Li₃ VO₄ being 9/9 thru 9/1 by mol ratio, and volume fraction of this solid electrolyte powder in the highpolymer resilient substance shall be 55-95%, favorably being 75-92%. Below 55% causes the ion electroconductivity under 1 × 10⁻⁵ Scm⁻¹ as not suitable to practical use, while exceeding 95% causes brittle sheet of solid electrolyte, wherein the powder will easily be separated off.

Publication 02-087415

Claim 1

A lithium ion conductive solid electrolyte sheet characterized in that a mixture in which a $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{VO}_4$ system solid electrolyte powder is dispersed in a high polymer elastic substance so that the solid electrolyte powder assumes 55 – 95 vol % is formed in the form of a sheet.

Column 5, line 16 – column 6, line 2

For improving electric conductivity, it is preferable to mix a high polymer such as polyethylene oxide, polypropylene oxide, polysiloxane and polyphosphazene with a high polymer solid electrolyte consisting of a lithium salt complex such as LiClO_4 , LiSCN , LiBH , LiBF_4 , LiCF_2SO_3 and LiAsF_6 .

⑫ 公開特許公報(A)

平2-87415

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 B 1/06
G 02 F 1/15
H 01 G 9/00
H 01 M 10/40

識別記号

5 0 7
3 0 1

庁内整理番号

A 7364-5G
7428-2H
7924-5E
A 8939-5H

⑬ 公開 平成2年(1990)3月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リチウムイオン導電性固体電解質シート

⑮ 特 願 昭63-238362

⑯ 出 願 昭63(1988)9月22日

⑰ 発 明 者 原 武 生 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑰ 発 明 者 安 田 直 史 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑰ 発 明 者 永 田 正 樹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑰ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑰ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

リチウムイオン導電性固体電解質シート

2. 特許請求の範囲

(1) Li 、 SiO_2 、 $-Li$ 、 VO_x 系固体電解質粉を体積分率が55～95%となるように高分子弾性体中に分散させた混合物をシート状に成形したことを特徴とするリチウムイオン導電性固体電解質シート。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はリチウムイオン導電性固体電解質シートに関し、さらに詳しくは固体電池、固体電気化学二重層キャパシタ、固体エレクトロクロミックディスプレイ等に好適に利用されるリチウムイオン導電性固体電解質シートに関する。

〔従来の技術〕

近年、リチウム系の固体電解質を用いた各種リチウム固体電池が実用化されているが、より小型化および薄型化が可能な信頼性に優れたリチウ

ム固体電池の開発が望まれている。

前記リチウム固体電池には、高いリチウムイオン導電性を有する固体電解質を用いる必要がある。このようなリチウムイオン導電性固体電解質としては、 LiI 、 $LiCl$ 、 N 等の無機固体電解質およびポリエチレンオキサイドのリチウム塩錯体等の高分子固体電解質が知られているが、吸湿性が強く、化学的安定性に劣る問題がある。また無機固体電解質においては、無機質粉末を高圧プレスでペレット化する必要があり、得られるペレットも硬くて脆いため、薄型化が困難であり、生産性、均一性等に劣る問題がある。一方、高分子固体電解質においては、導電率の充分に大きいものがなく、リチウムイオンの輸率が低いため、電池に用いた場合、分極現象を生じ、電圧が急速に低下する問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、薄型化が可能で、生産性、均一性、化学的安定性および可撓性に優れ、かつ導電率が高く、リ

チウムイオンの輸率が大きいリチウムイオン導電性固体電解質シートを提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、 $\text{Li}_x\text{SiO}_y-\text{Li}_z\text{VO}_w$ 系固体電解質粉を体積分率が55～95%となるように高分子弾性体中に分散させた混合物をシート状に成形したことを特徴とする。

本発明に用いられる $\text{Li}_x\text{SiO}_y-\text{Li}_z\text{VO}_w$ 系固体電解質粉（以下、単に「固体電解質粉」と称する）は、 Li_xSiO_y と Li_zVO_w との混合物である。その混合割合は、モル比で $\text{Li}_x\text{SiO}_y/\text{Li}_z\text{VO}_w=1/9\sim 9/1$ であることが好ましく、より好ましくは $2/8\sim 8/2$ 、特に好ましくは $3/7\sim 5/5$ である。前記混合割合の範囲以外では、充分なイオン導電率を得るのが困難である。

なお、前記 $\text{Li}_x\text{SiO}_y-\text{Li}_z\text{VO}_w$ 系固体電解質粉の詳細については、「電気化学および工業物理化学」49(10)、667(1981)に記載されている。

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリスチレン、塩化ビニル、エチレン-酢酸エチル共重合体、1,2-ポリブタジエン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メタクリル酸メチルおよびこれらの混合物等が挙げられる。これらのうち電極材料および固体電解質との接着性の点から、SBS、SIS、SEBS、1,2-ポリブタジエン等の熱可塑性を有するものが好ましく、さらに好ましくは柔軟性の点からASTM-A硬度が90以下のものである。また固体電解質粉の耐熱性の点から、150℃以下での成形加工性を有するものが好ましく、特に不飽和結合を含まない高分子弾性体を50体積%以上含有するのが好ましい。このような高分子弾性体の体積分率が50%未満の場合、得られる固体電解質シートの分解電圧および電子輸率が悪化する場合がある。

前記高分子弾性体には、導電率を向上させるために、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリシロキサン、ポリフォスファゼ

これらの固体電解質粉の形状および粒径は特に限定されるものではないが、高分子弾性体との混合のし易さ等の点から、100～200メッシュ（タイラー標準篩）を通過するものが好ましい。

前記固体電解質粉には、導電率を向上させるために Al_2O_3 等の誘電体を添加することができる。この誘電体の添加割合は、固体電解質粉と誘電体との合計量の50モル%以下が好ましく、より好ましくは10モル%以下、特に好ましくは2～5モル%である。

本発明に用いられる高分子弾性体としては、例えば、1,4-ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソプレン、SBR、NBR、EPDM、EPM、ウレタンゴム、ポリエステル系ゴム、クロロプレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、シリコンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、ブチルゴム、ホスファゼンゴム、

ン等の高分子と、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 等のリチウム塩との錯体からなる高分子固体電解質を混合することが好ましい。該高分子電解質の混合割合は、重量分率で高分子弾性体/高分子固体電解質=9/1～1/9であることが好ましい。

なお、前記高分子固体電解質は高分子弾性体として扱われる。

本発明に用いられる前記固体電解質粉と前記高分子弾性体との混合物は、高分子弾性体中の固体電解質粉の体積分率が55～95%、好ましくは75～92%である。固体電解質粉の体積分率が55%未満の場合は、イオン導電率が $1\times 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ 以下となり実用に適さず、また体積分率が95%を超える場合は、シート化して得られる固体電解質シートが脆くなり、固体電解質粉が脱落し易くなる。

前記混合物を得る方法としては、例えば高分子弾性体を溶剤に溶解させた高分子溶液と固体電解

質粉等をボールミル等で混練する方法があげられる。この方法は、混練時の発熱が少なく、また混練時に大気との接触がほとんどないため固体電解質粉の湿気、酸素等による変質および分解が起こり難い。

この場合に用いられる溶剤としては、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、トリクレン等の非吸水性で、固体電解質粉と反応しない飽和炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤またはエステル系溶剤が挙げられる。

本発明のリチウムイオン導電性固体電解質シートは、前記のようにして得られる溶剤を含有するスラリをシート状に成形して得られる。シート状に成形する方法には特に制限されないが、固体電解質シートの強度を向上させるために例えば網状体の開口部に前記混合物を充填し、乾燥して得ることができる。

該網状体としては、例えばセルロース、ポリエ

チレンテレフタレート、ナイロン6、ナイロン66、ポリプロピレン、ポリエチレン、ゼオライト、ガラス等の絶縁性材料などからなる織布または不織布を挙げることができる。これらの網状体の開口率は35~65%の範囲が適当である。この開口率は網状体単位面積当たりの総開口部面積の割合で定義される。開口率が35%未満では、固体電解質シートの導電率が小さくなり、また開口率が65%を超えると、固体電解質シートとしての強度の維持効果が得られない。またこれらの網状体の比表面積は50~1000 m^2/g の範囲が適当である。なお、不織布の場合の目付けは5~50 g/m^2 の範囲が適当である。網状体の厚みは、網状体自身の強度およびシートの薄型化を考慮して10~150 μm の範囲が好ましく、1開口部当たりの平均面積は $1.6 \times 10^{-2} \sim 9 \times 10^{-2} \text{mm}^2$ および隣接する開口部間の幅は20~120 μm が好ましい。

前記混合物を前記網状体の開口部に充填する方法としては、例えば固体電解質粉および高分子弾

性体を前記溶剤中に混合させたスラリ中に網状体を浸漬して該網状体にスラリを充分付着させ、硬質ゴム、プラスチック、金属等からなるブレード、ロール等で開口部に充填するとともに過剰に付着しているスラリを除去する方法が挙げられる。この際のスラリ中の固形分濃度は、好ましくは30~80重量%である。

このようにして網状体の開口部に充填されたスラリは、例えば20~30℃で、好ましくは不活性ガス雰囲気中で乾燥され、本発明のリチウムイオン導電性固体電解質シートとされる。

該固体電解質シートは、固体電池に用いた場合の電極層との密着性および導電率、分極性、容量などを向上させるために、該網状体の上下両方または一方に各5~25 μm の混合物層を有することが好ましい。

上記方法によれば、網状体を母材とするために極めて厚み精度の優れた固体電解質シートを得ることができ、またこれらは可撓性に優れ、連続的に製造することができるため大面積の固体電解質

シートを容易に得ることができる。

このようにして得られる本発明のリチウムイオン導電性固体電解質シートの厚みは、10~250 μm が好ましい。該シートの厚みが10 μm 未満では、裂け易く強度が保てなくなる。また厚みが250 μm を超えると、導電率が $1 \times 10^{-4} \text{S}/\text{cm}$ 以下となり易い。

本発明のリチウムイオン導電性固体電解質シートには、固体電池に用いた場合の電極層との接着強度を増すために、混合物中に、例えば変性ロジン、ロジン誘導体、テルペン樹脂、クマロンーインデン樹脂、フェノール変性クマロンーインデン樹脂等のロジン系粘着付与剤、芳香族系粘着付与剤またはテルペン系粘着付与剤を含有させることもできる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中、部とあるのは重量部を意味する。

実施例1

Li_2CO_3 、 V_2O_5 および SiO_2 をモル比で $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 1.7 : 0.3 : 0.4$ の割合となるように秤量し、 200°C で12時間真空乾燥した後、 n -ヘキサンを添加し、乳ばちで1時間混合した。この混合物を 80°C で24時間減圧乾燥した後、 650°C で3時間、マッフル炉を用いて仮焼した。その後、窒素気流下で室温まで冷却し、仮焼物を乳ばちで粉碎して粉末とした。さらにその粉末を 800°C で24時間、マッフル炉を用いて焼成し、窒素気流下で室温まで冷却し、乳ばちで粉碎して $\text{Li}_2\text{SiO}_4 - \text{Li}_2\text{VO}_4$ の混合粉末 ($\text{Li}_2\text{SiO}_4 / \text{Li}_2\text{VO}_4 = 4/6$ (モル比)) を得た。得られた混合粉末をタイラー標準篩にかけ、粒径 200 メッシュ以下のものとした。

次に高分子弾性体としてスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (比重: 0.96 、日本合成ゴム社製、TR-2000) 4.8 部をトルエン中に溶解させ、高分子弾性体溶液を得た。この高分子弾性体溶液に、上記で得られた Li_2S

$\text{IO}_4 - \text{Li}_2\text{VO}_4$ の混合粉末 (比重 2.13) 95.2 部を加えてボールミルで2時間混練し、固形分濃度が 50 重量%のスラリーを調製した。

次に織布として厚み $50\ \mu\text{m}$ 、1開口部当たりの平均面積 $5.5 \times 10^{-3}\text{mm}^2$ および隣接する開口部間の幅 $50\ \mu\text{m}$ のナイロン製織布を用い、この織布を上記スラリー中に浸漬し、織布表面に混合物を十分に付着させた後、フッ素ゴム製のブレードでこの織布を挟み、十分な挟持力を加えつつ、混合物を織布の開口部に充填させた。得られたシートを高分子弾性体中で十分に乾燥させてトルエンを除去し、高分子弾性体中の固体電解質粉の体積分率が 90% で、厚み $70\ \mu\text{m}$ のリチウムイオン導電性固体電解質シートを得た。

得られた固体電解質シートを2枚のリチウム金属板からなる電極ではさみ、電極界面で分極のほとんど起こらないような微小な直流電圧を印加して該シートの直流抵抗を測定してイオン導電率を求めた。

次にグラファイトを正極、リチウムを負極とし

てワグナーの分極法で電子導電率の測定を行なった。

また化学的安定性を調べるため、得られた固体電解質シートを、 25°C で、 50% 相対湿度の空气中に12時間放置した後、イオン導電率を上述と同様の方法で求めた。

それらの結果を第1表に示した。

実施例2

実施例1において、高分子弾性体としてスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (比重: 0.96 、日本合成ゴム社製、TR-2000) 4.7 部を用い、また固体電解質粉として $\text{Li}_2\text{SiO}_4 - \text{Li}_2\text{VO}_4$ の混合粉末 91.6 部と Al_2O_3 3.7 部 (比重 3.96) とを用いた以外は実施例1と同様にして固形分濃度が 50 重量%のスラリーを得、さらに実施例1と同様にしてナイロン製織布の開口部に充填し、体積分率が 90% 、厚み $70\ \mu\text{m}$ のリチウムイオン導電性固体電解質シートを得た。

得られた固体電解質シートを実施例1と同様に

して試験を行ない、その結果を第1表に示した。

実施例3

実施例1において、高分子弾性体としてスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (比重: 0.96 、日本合成ゴム社製、TR-2000) 2.4 部およびポリエチレンオキサイドと $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の錯体 (エチレンオキサイド繰り返し単位 / $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (モル) = 0.2) からなる高分子固体電解質 2.4 部を用いた以外は実施例1と同様にして固形分濃度が 50 重量%のスラリーを得、さらに実施例1と同様にしてナイロン製織布の開口部に充填し、体積分率 90% 、厚み $70\ \mu\text{m}$ のリチウムイオン導電性固体電解質シートを得た。

得られた固体電解質シートを実施例1と同様にして試験を行ない、その結果を第1表に示した。

以下余白

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
室温での イオン導電率 ($S\text{ cm}^{-1}$)	5×10^{-6}	8×10^{-6}	8×10^{-6}
室温での 電子導電率 ($S\text{ cm}^{-1}$)	10^{-12} 以下	10^{-12} 以下	10^{-12} 以下
25℃、50%相対湿度、 12時間放置後の 室温導電率($S\text{ cm}^{-1}$)	5×10^{-6}	8×10^{-6}	7×10^{-6}

〔発明の効果〕

本発明のリチウムイオン導電性電解質シートは、化学的に安定で、生産性、均一性および可撓性に優れ、薄型化が可能であり、また導電率が高く、リチウムイオンの輸率が大きいため、例えば固体マイクロ電池用電解質シート、エレクトロクロミックディスプレイ、電気二重層キャパシタ等の電気化学素子材料として有用である。

出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 川 北 武 長